

Министерство образования и науки РФ

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

УДК

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по науке
_____ Кружаев В.В.
«___» _____ 2013

ОТЧЕТ

О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

В рамках выполнения п.1.2.2.3 Плана реализации мероприятий Программы развития УрФУ на
2013 год

ПО ТЕМЕ:

Термодинамика стабилизации водных суспензий оксида алюминия, полученного
методом высокоэнергетического физического диспергирования

(Заключительный)

Зав. кафедрой высокомолекулярных
соединений, д.х.н., проф.

подпись

дата

С.А. Вшивков

Научный руководитель
д.ф.-м.н., проф.

подпись

дата

А.П. Сафронов

Исполнитель НИР
аспирант

подпись

дата

Д.В. Лейман

Екатеринбург 2013

Реферат

ФИО автора: Лейман Дмитрий Владимирович. Leyman Dmitry.

Аннотация: Методами динамического и электрофоретического рассеяния света были получены зависимости среднего размера частиц и электрокинетического потенциала в водных суспензиях оксида алюминия, стабилизированных электростатическими, электростерическими и стерическими стабилизаторами от концентрации хлорида натрия. В физиологической области концентрации хлорида натрия (0.08-0.2М) наиболее эффективным механизмом стабилизации является электростерический.

Изотермы адсорбции всех исследованных стабилизаторов, полученные рефрактометрическим методом, имеют вид кривой с насыщением. Во всем исследованном диапазоне концентрации поликислоты сорбируются на поверхности нанопорошка лучше, чем их аммонийные соли.

Методом изотермической калориметрии были получены концентрационные зависимости энтальпии смешения в бинарной композиции нанопорошка оксида алюминия со стабилизаторами во всей области составов. Значения энтальпии адгезии в насыщенном адсорбционном слое для всех стабилизаторов отрицательны.

The average particle size and zeta potential dependences on the concentration of sodium chloride for alumina aqueous suspensions stabilized by electrostatic, steric and stabilizers were obtained by dynamic and electrophoretic light scattering. The most effective stabilization mechanism is electrosteric at physiological sodium chloride concentrations (0.08-0.2M).

The adsorption isotherms of all the investigated stabilizers obtained by refractometry have a curve with saturation. Over the entire range of concentration polyacid adsorbed better on the surface of the nanopowder than their ammonium salts.

The concentration dependences of the mixing enthalpy on binary composition of alumina nanopowder with stabilizers were obtained by isothermal microcalorimetry. The values of adhesion enthalpy in the saturated adsorption layer for all stabilizers are negative.

Ключевые слова: СТАБИЛИЗАЦИЯ, АГРЕГИРОВАНИЕ, ОКСИД АЛЮМИНИЯ, АДСОРБЦИЯ, АДГЕЗИЯ, МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ.

STABILIZATION, AGGREGATION, ALUMINA, ADSORPTION, ADHESION, INTERFACIAL INTERACTION.

Тема отчета: Термодинамика стабилизации водных суспензий оксида алюминия, полученного методом высокоэнергетического физического диспергирования.

Stabilizing thermodynamics of aqueous suspensions of alumina prepared by high energy physical process.

Содержание

Введение	4
1. Основные результаты исследования	6
1.1. Методы исследования	6
1.1.1. Динамическое и электрофоретическое рассеяние света	6
1.1.2. Адсорбционные измерения	8
1.1.3. Изотермическая микрокалориметрия.	8
1.2. Объекты исследования.....	10
1.2.1. Нанопорошок оксида алюминия	10
1.2.2. Стабилизаторы суспензий	11
1.3. Влияние фонового электролита на агрегацию в водных суспензиях оксидов металлов	12
1.4. Адсорбция стабилизаторов на поверхности нанопорошка оксида алюминия из водного раствора	15
1.5. Взаимодействие стабилизаторов с нанопорошком оксида алюминия в бинарной композиции	19
Заключение.....	26
Список использованных источников	28

Введение

Наноразмерный порошок оксида алюминия является интересным и перспективным объектом исследования. Вследствие отсутствия токсического действия на организм препараты на его основе могут найти применение в медицине. Ранее была рассмотрена принципиальная возможность использования водных суспензий наночастиц оксидов металлов в качестве контрастных веществ для УЗ-диагностики [1]. В частности, были установлены зависимости интенсивности отраженного эхосигнала от типа оксида металла, особенностей структуры наночастиц порошков и агрегатов, которые они образуют в водной среде. Полученные данные легли в основу разработки нового способа использования наноматериалов для УЗ-локации сердца и сосудов [2].

Применение наночастиц оксида алюминия в данной области предполагает получение агрегативно и седиментационно устойчивых золь порошков в водных средах с большой ионной силой (в частности в крови человека).

Седиментационно и агрегативно устойчивые золи наночастиц оксидов алюминия можно получить, используя стабилизаторы различной природы. Это могут быть низкомолекулярные ионогенные, высокомолекулярные ионогенные и неионогенные вещества. Соответственно, и механизмы стабилизации будут электростатический, электростерический и стерический.

Электростатический механизм стабилизации суспензий наночастиц основан на образовании двойного электрического слоя вокруг наночастицы в водной среде. При значении электрокинетического потенциала больше 30 мВ, энергия отталкивания двойных электрических слоев становится больше энергии ван-дер-ваальсова притяжения, препятствуя агрегации частиц при их сближении [3].

Стерический механизм стабилизации основан на том, что при перекрытии рыхлых адсорбционных слоев полимерных или олигомерных стабилизаторов на поверхности частиц, столкнувшиеся частицы отталкиваются друг от друга из-за увеличения осмотического давления в промежутке между ними, где увеличивается концентрация стабилизатора [4]. Электростерический механизм стабилизации объединяет в себе два предыдущих случая – формирование как адсорбционного, так и двойного электрического слоя за счет того, что молекулы или звенья макромолекул несут на себе заряд [5].

Для стабилизации водных суспензий оксида алюминия применяют все типы стабилизаторов: и электростатические – например, лимонная кислота [6], и стерические – полиакриловая кислота [7] и электростерические – сополимер α -олефина и малеинового ангидрида [8], полиметакрилат аммония [9].

Несмотря на активную работу ученых в деле стабилизации водных суспензий оксида алюминия не хватает комплексного исследования закономерностей стабилизации водных суспензий данных нанопорошков дисперсантами различной природы. Успешное применение стабилизаторов во многом определяется их взаимодействием с нанопорошками оксидов алюминия и железа на межфазной границе. В этом отношении исследование закономерностей стабилизации смыкается с изучением адсорбции стабилизаторов на поверхности частиц и термодинамики взаимодействия на межфазной границе.

Установление корреляций между дисперсностью стабилизированных водных суспензий нанопорошков и параметрами адсорбции и взаимодействия стабилизаторов с нанопорошками на межфазной границе позволит лучше понять закономерности стабилизации суспензий дисперсантами различной природы и выработать практические рекомендации для приготовления биосовместимых водных суспензий нанопорошков оксида алюминия, устойчивых в физиологических средах.

Цель данного исследования состоит в изучении термодинамики стабилизации водных суспензий нанопорошка оксида алюминия, полученного методом электрического взрыва проволоки, а также получении и физико-химическая характеристика водных суспензий данного нанопорошка, устойчивых к процессам агрегирования наночастиц в физиологических средах.

Конкретными задачами являются:

1. Изучение зависимости среднего размера и электрокинетического потенциала частиц, в водных суспензиях нанопорошка оксида алюминия, полученного методом электрического взрыва проволоки, стабилизированных электростатическими, стерическими и электростерическими стабилизаторами, в зависимости от концентрации хлорида натрия в диапазоне концентраций типичных для физиологических сред.

2. Исследование адсорбции электростатических, стерических и электростерических стабилизаторов на поверхности нанопорошка оксида алюминия, полученного методом электрического взрыва проволоки; установлении взаимосвязи между параметрами адсорбции стабилизаторов на поверхности нанопорошка Al_2O_3 из водных растворов и дисперсностью стабилизированных водных суспензий данного нанопорошка.

3. Исследование термодинамики взаимодействия электростатических, стерических и электростерических стабилизаторов с поверхностью нанопорошка Al_2O_3 бинарной композиции.

4. Установление взаимосвязи адсорбции стабилизаторов в стабилизированных водных суспензиях нанопорошка Al_2O_3 с термодинамическими параметрами взаимодействия стабилизаторов с поверхностью данного нанопорошка в бинарной композиции.

1. Основные результаты исследования

1.1. Методы исследования

1.1.1. Динамическое и электрофоретическое рассеяние света

Измерения размеров и электрокинетического потенциала частиц в суспензиях проводили методами динамического и электрофоретического рассеяния света (ДРС и ЭФРС), соответственно, на анализаторе дисперсий Brookhaven 90BI-ZetaPlus.

Измеряемой величиной в методе динамического рассеяния света является так называемая автокорреляционная функция (АКФ):

$$G(t_d) = \frac{1}{N} \sum_i I(t_i) I(t_i - t_d) = \langle I(t) I(t - t_d) \rangle \quad (1.1)$$

где $G(t_d)$ – автокорреляционная функция, N – число измерений, каждому из которых соответствует текущее время t_i , $I(t_i)$ – интенсивность рассеяния в момент t_i , $I(t_i - t_d)$ – интенсивность рассеяния спустя некоторое время задержки – t_d .

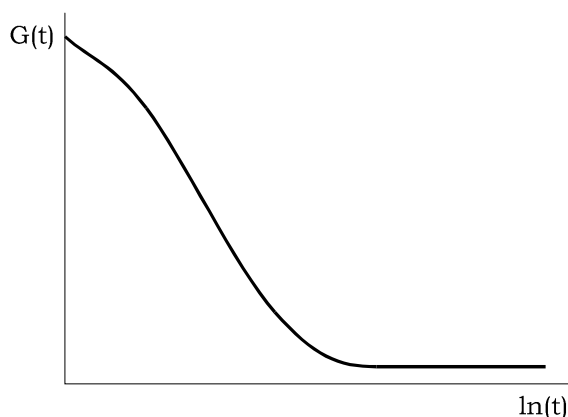


Рис.1.1. Типичный вид автокорреляционной функции.

Время задержки значительно меньше характерного времени флуктуации интенсивности рассеяния и составляет порядка нескольких микросекунд. В приборе программируемым образом измеряется интенсивность рассеяния в момент t_i и спустя интервалы времени, кратные времени задержки. Усредняя произведение интенсивностей для определенного интервала времени, получают АКФ в зависимости от продолжительности данного интервала. Эта функция имеет вид спадающей кривой. Из-за броуновского движения частиц корреляция интенсивности рассеяния будет уменьшаться со временем, причём, чем более подвижными являются частицы, тем быстрее будет происходить спад АКФ.

Основным предположением метода ДРС является то, что распределение частиц по размерам в суспензии носит логнормальный характер, т.е. величина логарифма диаметра частицы d является нормально распределенной [10].

$$f(d) = \frac{1}{d\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\ln d - \mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (1.2)$$

где μ – среднее значение логарифма диаметра, σ – дисперсия нормального распределения логарифма диаметра.

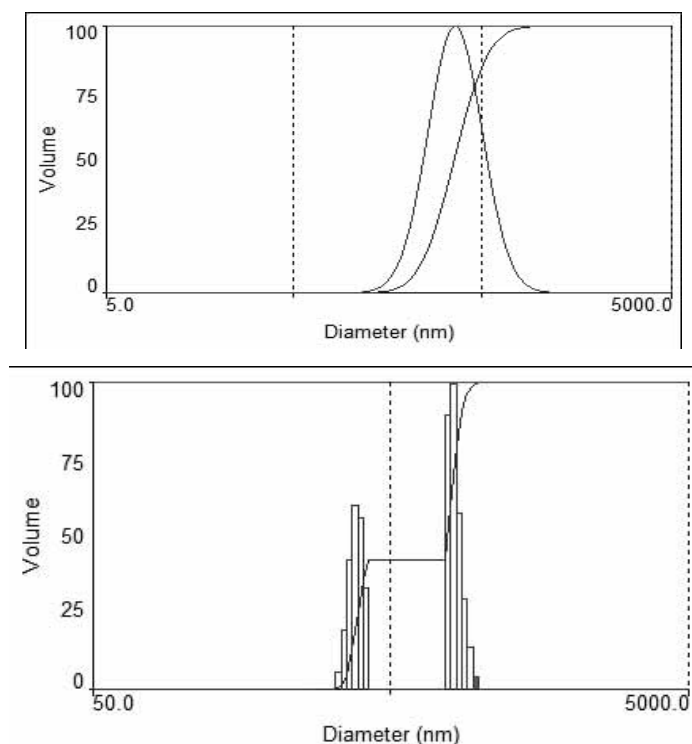


Рис. 1.2. Унимодальное (сверху) и мультимодальное (снизу) распределения частиц по размерам в водной суспензии.

Обработка АКФ позволяет найти размеры частиц, среднее и стандартное отклонение распределения частиц по размерам. Все это осуществляется соответствующим программным обеспечением. Также программное обеспечение прибора позволяет получать унимодальное (логнормальное) и мультимодальное распределение, как показано на рис. 1.2. Унимодальное распределение характеризует систему как целое, а мультимодальное позволяет изучать фракционный состав суспензии.

В основе измерения электрокинетического потенциала методом электрофоретического рассеяния света лежит эффект Доплера. Волна, излучаемая в направлении движения объекта, имеет большую частоту, а волна, излучаемая в противоположном направлении – меньшую.

Уменьшение и увеличение частоты пропорционально скорости движения объекта, что позволяет использовать эффект Доплера для измерения скорости смещения.

Луч лазера направляется в кювету с суспензией, к которой приложено пульсирующее с частотой 5 Гц электрическое поле постоянной полярности. Заряженные частицы суспензии движутся в поле к противоположно заряженному электроду и рассеивают свет во время своего движения. Рассеянный свет попадает в детектор и анализируется программой.

1.1.2. Адсорбционные измерения

Количество стабилизатора адсорбированного из водного раствора на твёрдой поверхности нанопорошка Al_2O_3-20n *a* определяли рефрактометрическим способом по разности концентрации раствора до и после адсорбции [11].

$$a = \frac{(C_{нач} - C_{кон}) * V}{m}, \quad (1.3)$$

где $C_{нач}$ – концентрация стабилизатора до сорбции; $C_{кон}$ – концентрация стабилизатора после сорбции; V – объем раствора стабилизатора; m – масса навески нанопорошка.

Изотермы адсорбции стабилизаторов получали следующим образом. Готовили 5% раствор стабилизатора в воде, разбавлением готовили растворы концентраций от 0.2 до 4%. Брали 4 мл каждого раствора и добавляли к 0.1 г оксида алюминия, встряхивали и оставляли сорбироваться на двое суток.

По 2 мл исходных растворов использовали для получения градуировочного графика – зависимости показателя преломления от концентрации раствора, по которому в дальнейшем, зная показатели преломления растворов после адсорбции, определяли значения адсорбции стабилизаторов на поверхности нанопорошков. Изотермы адсорбции снимали при 298 К.

Для измерения показателя преломления использовали АBBE рефрактометр DR-A1 ATAGO.

1.1.3. Изотермическая микрокалориметрия.

Для определения тепловых эффектов взаимодействия стабилизаторов с поверхностью наночастиц использовали микрокалориметр типа Тиана – Кальве [12].

Действие калориметра Кальве основано на том, что всё выделившееся тепло передаётся через термопары, окружающие калориметрические ячейки, к оболочке. При этом формируется тепловой поток, который максимален в первые моменты опыта, когда разность температур ячейки и оболочки велика, и постепенно уменьшается до нуля в конце опыта, когда температуры ячейки и оболочки вновь выравниваются. Тепловой поток, проходя через

термопары, вызывает термоЭДС, которая фиксируется либо вольтметром, либо потенциометром.

В калориметре Кальве измеряется не общее количество выделившейся или поглотившейся теплоты Q , а мощность теплового потока от рабочей камеры в каждый момент времени:

$$W = \frac{dQ}{dt}, \quad (1.4)$$

которая определяет величину дифференциальной термоЭДС.

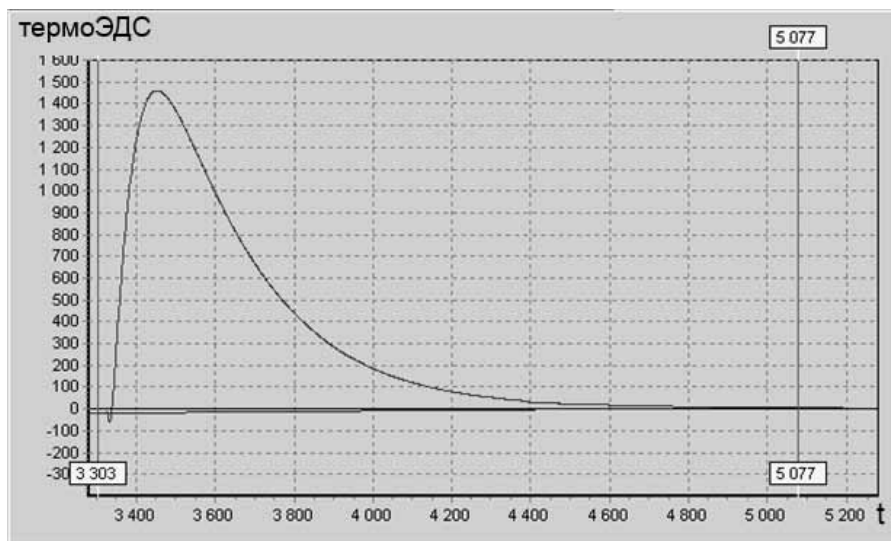


Рис. 1.3. Типичный вид кривой тепловыделения.

Графическая зависимость дифференциальной термоЭДС Δ от времени t , записанная в течение всего опыта, называется кривой тепловыделения. На рис. 1.3 представлена типичная кривая тепловыделения для процесса растворения полимера [13].

В калориметрическом опыте смешение компонентов системы осуществляли разбиванием ампулы, содержащей нанопорошок, стабилизатор или композицию, о дно камеры в избытке растворителя. В момент контакта компонентов начинали фиксировать кривую тепловыделения при помощи программы регистрации. Площадь под кривой тепловыделения пропорциональна тепловому эффекту. По окончании опыта в первой ячейке и возвращении показаний потенциометра к исходному значению, начинали опыт во второй ячейке. Измерение зависимости термоЭДС от времени и интегрирование кривых тепловыделения проводили с помощью специализированного контроллера и программного обеспечения, разработанного к.т.н. Щербининым С.В. (ИЭФ УрО РАН).

Погрешность измерения тепловых эффектов зависит от погрешности определения константы теплообмена при градуировке калориметра, погрешности взвешивания навесок,

потенциометрического метода измерения дифференциальной термоЭДС. Максимальная относительная погрешность составляет 5%.

1.2. Объекты исследования

1.2.1. Нанопорошок оксида алюминия

Нанопорошок оксида алюминия партии 20п был получен методом электрического взрыва алюминиевой проволоки (ЭВП) [14] в кислородно-аргоновой среде в лаборатории импульсных процессов Института электрофизики (ИЭФ УрО РАН). Характеристики полученного порошка Al_2O_3 представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Характеристики нанопорошка Al_2O_3

Образец	ρ , г/см ³	$S_{\text{уд}}$, м ² /г	$d_{\text{БЭТ}}$, нм ^(*)	$d_{\text{ПЭМ}}^{\text{n}}$, нм ^(2*)	$d_{\text{ПЭМ}}^{\text{w}}$, нм ^(3*)	σ	фазовый состав		
							α , %	γ , %	δ , %
Al_2O_3 -20п	3.64	38	44	21	62	0.70	-	40	60

В расчете на сферические частицы; ^{2}среднечисловое значение; ^{3*}средневзвешенное значение

Удельная поверхность ($S_{\text{уд}}$) нанопорошка была определена методом БЭТ по низкотемпературной равновесной сорбции паров азота на вакуумной сорбционной установке Micromeritics TriStar 3020. Средний размер частиц был рассчитан по формуле для частиц сферической формы [15]:

$$d_{\text{БЭТ}} = \frac{6}{\rho S_{\text{уд}}}, \quad (1.5)$$

где $d_{\text{БЭТ}}$ – средний диаметр частиц, ρ – плотность нанопорошка, $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность нанопорошка.

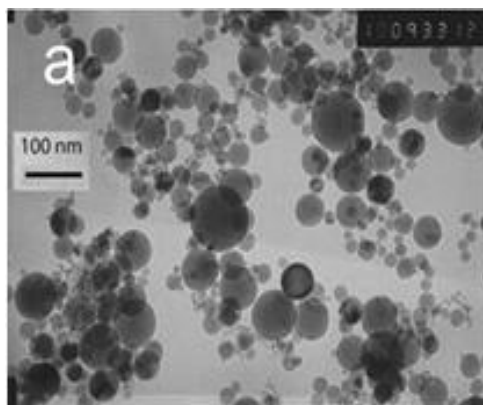


Рис 1.4. Электронная микрофотография нанопорошка Al_2O_3 -20п.

Электронно-микроскопические фотографии порошка были получены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL JEM 2100.

На микрофотографии (рис. 1.4) видно, что наночастицы оксида алюминия, полученные методом ЭВП, имеют гладкую поверхность и форму близкую к сферической.

Средний размер и распределение частиц по размерам для сухого порошка оксида алюминия были рассчитаны методом оптического анализа микрофотографий ПЭМ.

Распределение частиц по размерам для Al_2O_3 -20n является логарифмически нормальным (1.2), что типично для материалов, получаемых методами испарения/конденсации [11].

Фазовый состав был охарактеризован методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker D8 DISCOVER, в медном излучении с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработка выполнена с использованием программы TOPAS 2.1 с ритвельдовским уточнением параметров.

1.2.2. Стабилизаторы суспензий

Стабилизаторами суспензий выступали цитрат натрия, полиакрилат (NH_4 ПАК) и полиметакрилат (NH_4 ПМАК) аммония, полиметакриловая (ПМАК) и полиакриловая (ПАК) кислоты. Характеристики стабилизаторов представлены в табл. 1.2, а их формулы – на рис. 1.5.

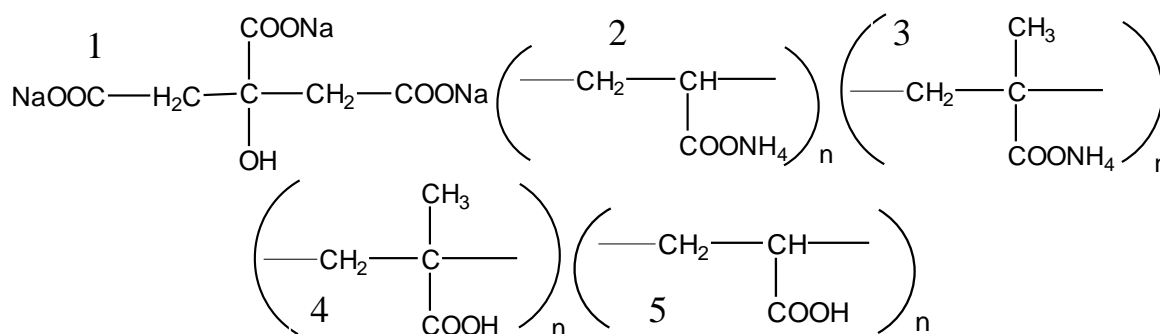


Рис. 1.5. Формулы используемых в работе стабилизаторов: 1 – цитрат натрия, 2 – полиакрилат аммония, 3 – полиметакрилат аммония, 4 – полиметакриловая кислота, 5 – полиакриловая кислота.

Характеристики остальных стабилизаторов предоставлены производителями.

Полиметакриловая кислота была синтезирована на кафедре ВМС ИЕН УрФУ по методике, описанной в литературе [16]. Молекулярная масса была определена методом вискозиметрии.

Таблица 1.2. Характеристики используемых в работе стабилизаторов

Название	ММ	Описание	Производитель
Цитрат Na	357	Порошок белого цвета.	ОАО «Реактив»
Полиакрилат аммония NH ₄ ПАК (DisplexA40)	4.0×10^3	Прозрачная жидкость янтарного цвета, представляет собой водный раствор массовой концентрацией 40% и плотностью 1.3 г/см ³	Ciba Specialty Chemicals
Полиметакрилат аммония NH ₄ ПМАК (DarvanC-N)	1.6×10^4	Прозрачная жидкость янтарного цвета, представляет собой водный раствор массовой концентрацией 25% и плотностью 1.11 г/см ³ .	R.T. Vanderbilt Company
Полиметакриловая кислота ПМАК	3.0×10^4	Порошок белого цвета.	Кафедра ВМС ИЕН УрФУ.
Полиакриловая кислота ПАК	3.6×10^4	Порошок белого цвета.	НИИ Химии и технологии им. Каргина

Цитрат натрия является электростатическим стабилизатором. Полиакриловая и полиметакриловая кислоты являются стерическими стабилизаторами, а полиакрилат и полиметакрилат аммония сочетают в себе свойства как стерических, так и электростатических стабилизаторов.

Суспензии нанопорошка оксида алюминия готовили диспергированием в дистиллированной воде или в водных растворах дисперсантов на ультразвуковом (УЗ) процессоре Cole Parmer CPX 750. Ультразвуковой диспергатор позволяет задавать такие параметры УЗ обработки суспензии, как мощность, длительность импульса работы зонда и длительность паузы обработки. Совокупность значений этих параметров задает режим диспергирования. Мощность УЗ обработки составляла 300 Вт, а сама обработка происходила в импульсном режиме. Активатор диаметром 13 мм погружали в емкость с суспензией. Ее объем и режим диспергирования менялся в зависимости от цели работы. Конкретные режимы работы зонда и способы приготовления суспензий будут приведены в разделах с обсуждением экспериментальных данных.

1.3. Влияние фонового электролита на агрегацию в водных суспензиях оксидов металлов

Применение водных суспензии оксидов металлов в медицине и биотехнологии предполагает их устойчивость в средах с большими концентрациями сильных электролитов, например в плазме крови. Плазма крови представляет собой водный раствор разнообразных органических веществ и минеральных солей. Минеральные соли в плазме крови составляют

около 0.9% и представлены преимущественно хлоридами, гидрокарбонатами и гидрофосфатами натрия, калия, кальция и магния. Органическими компонентами плазмы крови являются белки, глюкоза, гормоны, витамины и т.д. [17]. Препараты биомедицинского назначения редко готовят на основе плазмы крови, ввиду того, что ее органические составляющие неустойчивы в хранении. Для этих целей используют физиологические растворы, солевой состав которых близок к плазме, но не содержит органических компонентов. Концентрация хлорида натрия в физиологическом растворе Тироде составляет 135 ммоль/л, концентрации остальных солей не превышают 4 ммоль/л, что соответствуют концентрациям данных солей в плазме крови [18]. Поэтому суспензии наночастиц оксидов металлов для биомедицинских приложений должны быть седиментационно и агрегативно устойчивы не только в воде, но и в водном растворе с большими концентрациями физиологических солей.

Стабилизированные суспензии $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20n}$ с концентрацией 0.1 г/л готовили УЗ диспергированием навески нанопорошков в водных растворах цитрата Na, $\text{NH}_4\text{ПАК}$, $\text{NH}_4\text{ПАК}$, ПАК и ПМАК с концентрацией 0.2%.

Концентрацию фоновое электролита задавали добавлением растворов NaCl таким образом, чтобы концентрация хлорида натрия в суспензии изменялась от 0 до 1 моль/л.

На рисунке 1.6 представлены зависимости средневзвешенного диаметра частиц (А) и электрокинетического потенциала (Б) в стабилизированных суспензиях ЭВП нанопорошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20n}$. Для всех стабилизаторов наблюдаются сходные зависимости среднего размера частиц от концентрации хлорида натрия: размер частиц остается постоянным до достижения пороговой концентрации хлорида натрия, после чего начинает увеличиваться, достигая наибольшего значения при $C_{\text{NaCl}}=1$ М. Рост размеров частиц наблюдается в области концентраций фоновое электролита 0.08 – 0.2 моль/л.

Электрокинетический потенциал в суспензиях $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20n}$ с содержанием стабилизаторов 0.2% (рис. 1.6 Б) отрицателен и уменьшается по абсолютной величине с увеличением концентрации хлорида натрия. Это происходит из-за сжатия ДЭС при увеличении концентрации ионов в растворе.

Наибольшим значением ζ -потенциала по абсолютной величине обладают суспензии оксида алюминия, стабилизированные $\text{NH}_4\text{ПАК}$. Немного меньшими значениями электрокинетического потенциала характеризуются суспензии с цитратом натрия и $\text{NH}_4\text{ПАК}$. Наименьшими значениями ζ -потенциала обладают суспензии, стабилизированные полиакриловой и полиметакриловой кислотами.

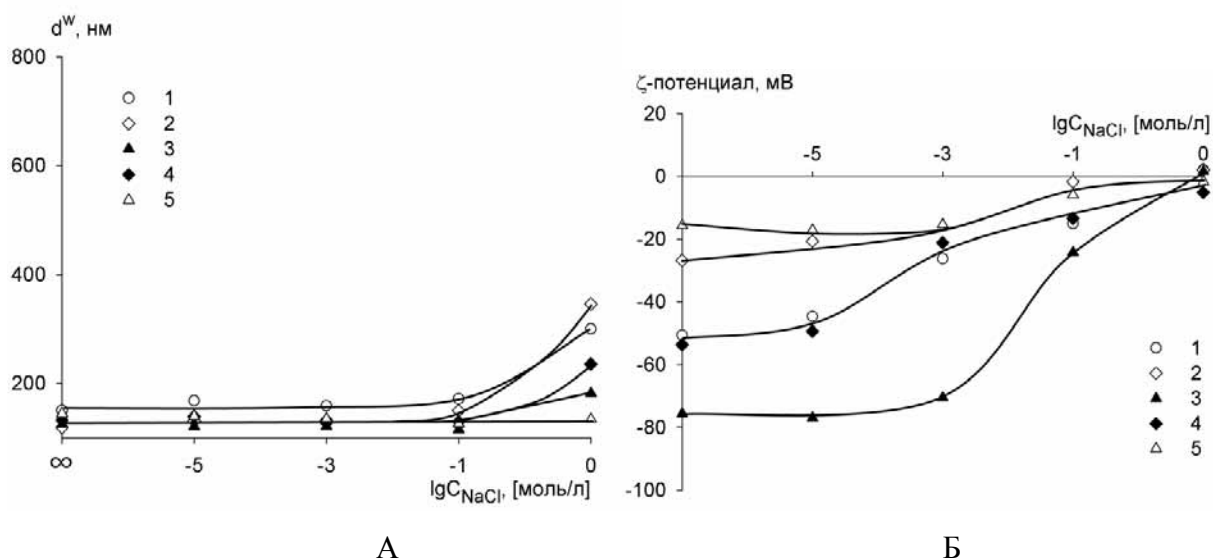


Рис 1.6. Зависимости средневзвешенного диаметра частиц (А) и электрокинетического потенциала (Б) в стабилизированных водных суспензиях нанопорошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20n}$ от концентрации NaCl. 1 – цитрат Na; 2 – ПАК; 3 – $\text{NH}_4\text{ПМАК}$; 4 – $\text{NH}_4\text{ПАК}$; 5 – ПМАК. Содержание стабилизаторов 0.2%.

Значения электрокинетического потенциала частиц в суспензиях, стабилизированных ПАК и ПМАК не превышают 25 мВ по абсолютной величине, хотя для обеспечения устойчивости коллоидных систем значение ζ -потенциала, как правило, должно превышать 30 мВ по абсолютной величине. При концентрации NaCl 0.2 М значения электрокинетического потенциала во всех суспензиях не превышают 30 мВ.

Средневзвешенный диаметр частиц растет с убыванием электрокинетического потенциала. Прямая связь между значениями электрокинетического потенциала и размера частиц в суспензии наблюдается только в случае электростатического стабилизатора цитрата натрия. Это говорит о том, что стабилизирующее действие $\text{NH}_4\text{ПАК}$ и $\text{NH}_4\text{ПМАК}$ не ограничивается электростатическим механизмом, а в случае ПАК и ПМАК влияние данного механизма на стабилизирующее действие очень слабое.

На рисунке 1.7 представлена гистограмма средневзвешенного диаметра агрегатов в стабилизированных водных суспензиях $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20n}$ при концентрации хлорида натрия 0.2 моль/л, которая соответствует концентрации солей в физиологическом растворе и плазме крови. Наибольший размер агрегатов при данной концентрации электролита соответствует суспензии, стабилизированной цитратом Na. В суспензии, стабилизированной ПАК, наблюдается несколько меньший средневзвешенный диаметр агрегатов. Суспензия, стабилизированная $\text{NH}_4\text{ПАК}$, имеет еще немного меньший размер частиц, а наименьший размер частиц при концентрации электролита 0.2 М наблюдается в суспензиях, стабилизированных ПМАК,

NH₄ПМАК. Таким образом, стабилизаторы суспензий Al₂O₃-20n выстраиваются в следующий ряд по убыванию средневзвешенного диаметра агрегатов в суспензиях: цитрат Na – ПАК – NH₄ПАК – NH₄ПМАК, ПМАК.

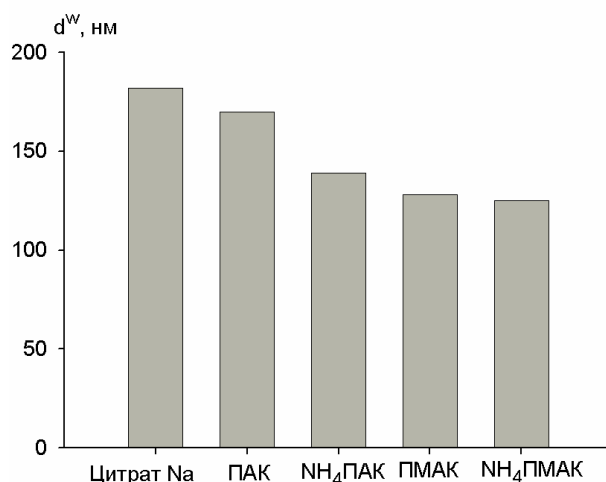


Рис 1.7. Средневзвешенный диаметр агрегатов в стабилизированных суспензиях Al₂O₃-20n при концентрации NaCl 0.2 М. Концентрация стабилизаторов 0.2%.

Видно, что стерический стабилизатор полиакриловая кислота не подходит для приготовления биосовместимых суспензий оксидов железа и алюминия, устойчивых в средах с большой ионной силой, так как в этом случае наблюдается большой размер частиц и при высоких концентрациях электролита в среде имеет место минимальная агрегативная устойчивость данных суспензий.

Для приготовления биосовместимых суспензий ЭВП оксидов алюминия, устойчивых в средах с большой ионной силой, лучше использовать электростерические стабилизаторы NH₄ПАК и NH₄ПМАК, так как стабилизированные ими суспензии наиболее устойчивы во всем исследуемом диапазоне концентраций хлорида натрия, демонстрируя при этом относительно невысокие значения среднего диаметра частиц. В отдельных случаях для приготовления устойчивой в биологических средах суспензии возможно использование стерического стабилизатора ПМАК с той же концентрацией.

1.4. Адсорбция стабилизаторов на поверхности нанопорошка оксида алюминия из водного раствора

В основе закономерностей стабилизации и агрегирования наночастиц оксидов металлов в водных суспензиях лежит процесс взаимодействия стабилизаторов с поверхностью данных наночастиц. Знание количественных характеристик поведения стабилизаторов на межфазной

границе позволяет глубже понять причины их разной эффективности и, в некоторой степени, предсказать какой стабилизатор будет эффективнее в том или ином случае.

Для того чтобы охарактеризовать термодинамику взаимодействия стабилизаторов с поверхностью нанопорошка оксида алюминия в водной суспензии, необходимо изучить процессы адсорбции стабилизаторов из водного раствора на поверхности нанопорошка и измерить термодинамические характеристики процесса взаимодействия стабилизаторов с его поверхностью.

На рисунке 1.8 представлены изотермы адсорбции стабилизаторов на поверхности наночастиц $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20n}$.

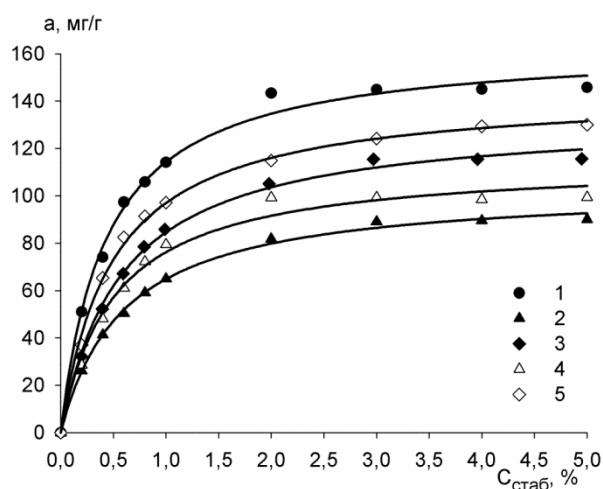


Рис. 1.8. Изотермы адсорбции стабилизаторов на поверхности нанопорошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20n}$. 1 – цитрат Na; 2 – NH_4PMAK ; 3 – $\text{NH}_4\text{ПАК}$; 4 – PMAK ; 5 – ПАК . Линии являются результатом интерполяции уравнением Лангмюра (1.6).

Изотермы адсорбции всех стабилизаторов имеют вид кривой с насыщением. Адсорбция цитрата натрия максимальна и характеризуется более крутым начальным участком, чем у остальных стабилизаторов. По-видимому, это связано с тем, что цитрат натрия представляет собой низкомолекулярное вещество, в то время как остальные стабилизаторы являются высокомолекулярными соединениями, адсорбирующимися сегментами своих макромолекул. Сегменты, которые не закрепились на поверхности, мешают адсорбироваться другим [19]. Это приводит к тому, что изотермы адсорбции имеют более пологий начальный участок.

Во всей исследованной области концентраций стабилизаторы выстраиваются в следующий ряд по убыванию значения адсорбции: цитрат Na – ПАК – $\text{NH}_4\text{ПАК}$ – PMAK – NH_4PMAK . Видно, что во всем диапазоне концентраций поликислоты сорбируются на поверхности оксида алюминия лучше, чем их соли. Возможно, макромолекулы олигомерных солей аммония, как сильных полиэлектролитов, сорбируются в более распрямленной

конформации, чем макромолекулы поликислот – слабых полиэлектролитов. Тем самым макромолекулы солей аммония испытывают более сильные стерические затруднения, чем макромолекулы поликислот. Поэтому величина адсорбции поликислот выше, чем у соответствующих солей аммония.

Во всем исследованном диапазоне концентраций адсорбция олигомеров с акрилатными звеньями больше, чем адсорбция олигомеров с метакрилатными звеньями – полиакриловая кислота и полиакрилат аммония лучше сорбируются на поверхности Al_2O_3-20n , чем полиметакриловая кислота и полиметакрилат аммония. По-видимому, так проявляется разница в полярности акрилатных и метакрилатных звеньев. Звенья полиакриловой и полиметакриловой кислот отличаются друг от друга наличием у звена полиметакриловой кислоты метильной группы в α -положении (рис. 1.5), которая снижает величину дипольного момента звена и полярность цепи ПМАК в целом. Тем самым макромолекулы ПАК и NH_4 ПАК являются более полярными, чем макромолекулы ПМАК и NH_4 ПМАК. Более полярные ПАК и NH_4 ПАК сильнее притягиваются к полярной поверхности оксида алюминия и образуют более прочные контакты с поверхностью, чем менее полярные ПМАК и NH_4 ПМАК. Чем сильнее полимер притягивается к поверхности, тем сильнее адсорбционное равновесие смещается в сторону адсорбции и тем большая величина равновесной адсорбции наблюдается для такого полимера. Поэтому величина равновесной адсорбции во всей исследованной области концентраций для ПАК и NH_4 ПАК выше, чем для ПМАК и NH_4 ПМАК.

В таблице 1.3 приведены значения адсорбции стабилизаторов на поверхности наночастиц оксида алюминия при концентрации стабилизаторов 0.2%.

Таблица 1.3. Адсорбция стабилизаторов на поверхности оксида алюминия при $C_{\text{стаб}} = 0.2\%$.

Стабилизатор	Адсорбция на поверхности Al_2O_3-20n , мг/м ²
Цитрат Na	1.34
ПАК	0.97
NH_4 ПАК	0.84
ПМАК	0.75
NH_4 ПМАК	0.69

Экспериментальные изотермы адсорбции изученных стабилизаторов в широком диапазоне концентраций хорошо описываются уравнением Лангмюра.

$$a = a_{\text{max}} \frac{KC}{1+KC}, \quad (1.6)$$

где a_{max} – предельная адсорбция, мг/г; K – константа адсорбции Лангмюра.

Величина предельной адсорбции показывает, какое максимальное количество стабилизатора способен адсорбировать нанопорошок. Константа адсорбции характеризует соотношение адсорбции и десорбции стабилизатора с поверхности. С помощью данных величин можно косвенно охарактеризовать, какой стабилизатор лучше взаимодействует с поверхностью. Расчетные параметры представлены в таблице 1.4.

Анализ результатов, приведенных в таблице 1.4, показывает, что значения предельной адсорбции изменяются аналогично адсорбции при 0.2% стабилизатора. Величина предельной адсорбции уменьшается в ряду цитрат Na – ПАК – полиакрилат аммония – ПМАК – полиметакрилат аммония.

Таблица 1.4. Расчетные параметры адсорбции стабилизаторов на поверхности нанопорошка Al_2O_3

Стабилизатор	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20n}$	
	a_{max} , мг/м ²	K
Цитрат Na	4.31	2.3
ПАК	3.80	2.0
$\text{NH}_4\text{ПАК}$	3.51	1.7
ПМАК	3.02	2.0
$\text{NH}_4\text{ПМАК}$	2.73	1.7

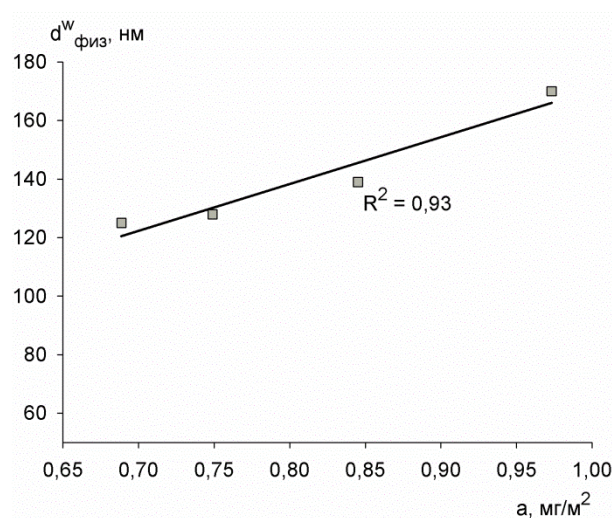


Рис. 1.9. Зависимость средневзвешенного диаметра агрегатов в суспензиях $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20n}$ в физиологической области концентрации NaCl при концентрации стабилизаторов 0.2%.

Параметры адсорбции стабилизаторов на поверхности оксида алюминия неплохо коррелируют с параметрами дисперсности водных суспензий данного нанопорошка. На рисунке 1.9 представлены корреляционные зависимости средневзвешенного диаметра агрегатов

в суспензиях $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{н}$ в физиологической области концентрации NaCl от адсорбции при концентрации стабилизаторов 0.2%.

Средневзвешенный диаметр агрегатов в суспензиях оксида алюминия в физиологической области концентрации NaCl увеличивается с увеличением адсорбции стабилизатора на поверхности нанопорошка. Такой результат закономерен, так как чем больше стабилизатора адсорбируется, тем толще адсорбционный слой и тем больше он увеличивает эффективный диаметр частицы.

1.5. Взаимодействие стабилизаторов с нанопорошком оксида алюминия в бинарной композиции

Прямой характеристикой взаимодействия стабилизаторов с поверхностью нанопорошков является энтальпия взаимодействия нанопорошка и дисперсанта в их бинарной композиции. Однако измерить данный тепловой эффект напрямую нельзя. Поэтому для оценки межмолекулярного взаимодействия стабилизатора с нанопорошком использовали термохимический цикл, основанный на измерении энтальпии (теплого эффекта) растворения полимера (ΔH_1), энтальпии смачивания нанопорошка водой (ΔH_2) и энтальпии растворения композиции (ΔH_3). При растворении полимерной композиции образуется не истинный раствор, а суспензия наполнителя в растворе полимера. Тем не менее, мы используем термин «энтальпия растворения», который в данном цикле имеет условный смысл.



Рис.1.10. Термодинамический цикл определения энтальпии смешения нанопорошка со стабилизаторами в композиции.

Энтальпии смешения (взаимодействия) стабилизаторов с нанопорошком рассчитывали по формуле:

$$\Delta H_m = \omega_1 \Delta H_1 + \omega_2 \Delta H_2 - \Delta H_3 + \Delta H_4 \quad (1.7)$$

Энтальпия смешения раствора полимера с суспензией ΔH_4 находилась в пределах погрешности калориметрических измерений и ею пренебрегали.

Композиции, содержащие от 10 до 90% нанопорошка и от 90 до 10% стабилизатора, соответственно, готовили методом полива из водных растворов на стеклянную поверхность с последующей сушкой при комнатной температуре. Для более равномерного распределения

нанопорошка в матрице стабилизатора использовали импульсную УЗ обработку на диспергаторе Cole Parmer CPX 750. Общее время обработки составляло 5 минут. Длительность рабочего импульса составляла 15 сек, а длительность паузы – 10 сек. Навески композиций для калориметрических исследований сушили непосредственно в калориметрических ампулах при 50°C до постоянной массы.

На рисунке 1.11 представлены концентрационные зависимости энтальпии растворения композиций $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20n}$ со стабилизаторами при 298 К.

Из рисунка 1.11 видно, что процесс растворения композиций $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20n}$ и олигомерных дисперсантов в воде носит экзотермический характер. Наиболее отрицательное значение энтальпии растворения наблюдается для чистых стабилизаторов. Энтальпия смачивания частиц $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20n}$ отрицательна. Энтальпии растворения композиций принимают промежуточные значения между энтальпиями растворения стабилизатора и смачивания порошка. Процесс растворения композиций нанопорошка оксида алюминия с цитратом натрия носит эндотермический характер. Это связано с тем, что цитрат натрия кристаллизуется в сухом виде и, поэтому, растворяется с поглощением тепла, которое необходимо для разрушения кристаллической решетки.

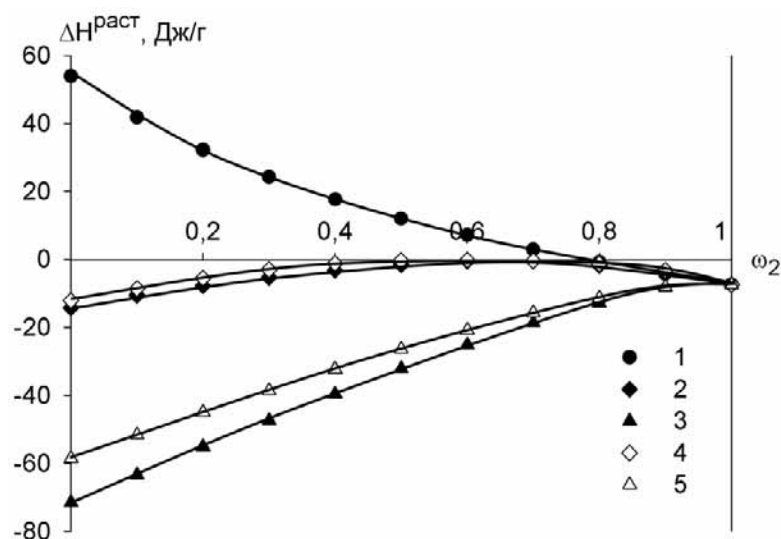


Рис 1.11. Концентрационные зависимости энтальпии растворения композиций $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20n}$ со стабилизаторами при 298 К. 1 – цитрат Na; 2 – $\text{NH}_4\text{ПАК}$; 3 – $\text{NH}_4\text{ПМАК}$; 4 – ПАК ; 5 – ПМАК .

Экспериментальные данные, представленные на рисунке 1.11, были использованы для расчета концентрационных зависимостей энтальпии взаимодействия стабилизаторов с нанопорошком $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20n}$ в композициях по уравнению 1.7.

Сначала рассмотрим закономерности взаимодействия нанопорошков с олигомерными стабилизаторами. На рисунке 1.12 представлены концентрационные зависимости энтальпии взаимодействия олигомерных стабилизаторов с нанопорошком $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20n}$.

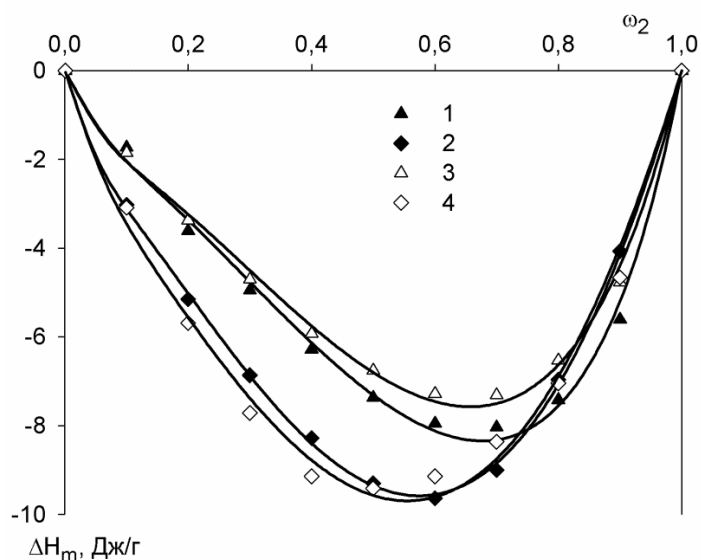


Рис. 1.12. Концентрационные зависимости энтальпии смешения олигомерных стабилизаторов с нанопорошком $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20n}$ при 298 К. 1 – $\text{NH}_4\text{ПМАК}$; 2 – $\text{NH}_4\text{ПАК}$; 3 – ПМАК ; 4 – ПАК . Линии являются результатом интерполяции уравнением 1.8.

Зависимости энтальпии смешения для всех олигомерных стабилизаторов выражаются гладкими кривыми с минимумом, полностью лежащими в области отрицательных значений. Минимум на зависимостях для полиметакрилата аммония и полиметакриловой кислоты находится в области 70% наполнения. Минимум на зависимостях для полиакриловой кислоты и полиакрилата аммония наблюдается в области 55-60% наполнения. Следует отметить, что поликислоты и соответствующие им соли характеризуются сходными зависимостями и близкими значениями энтальпии смешения.

ПАК и $\text{NH}_4\text{ПАК}$ характеризуются более отрицательными значениями энтальпии смешения, чем ПМАК и $\text{NH}_4\text{ПМАК}$. Это свидетельствует о том, что более полярное звено ПАК энергетически более сильно взаимодействует с поверхностью оксида алюминия. Это согласуется с полученными выше данными, о том что величина адсорбции ПАК и $\text{NH}_4\text{ПАК}$ на поверхности оксида алюминия больше, чем значения адсорбции ПМАК и $\text{NH}_4\text{ПМАК}$.

При анализе зависимостей энтальпии смешения олигомеров с твердыми частицами нанопорошков следует учитывать тот факт, что энтальпия смешения зависит от двух факторов: взаимодействия компонентов на межфазной границе $\Delta H_{\text{взаим}}$ и изменения структуры полимерной матрицы $\Delta H_{\text{стр}}$ [20].

$$\Delta H_{\text{м}} = \Delta H_{\text{взаим}} + \Delta H_{\text{стр}} \quad (1.8)$$

Для количественного описания данных вкладов в энтальпию смешения в работе [21] была предложена термодинамическая модель, учитывающая суперпозицию отрицательного

вклада межфазного адгезионного взаимодействия полимерной матрицы с наполнителем и положительного вклада усиления неравновесности стеклообразной матрицы вблизи поверхности. Первое слагаемое в уравнении 1.9 представляет собой адгезионный вклад, а второе – структурный.

$$\Delta H_m = \Delta H_{\text{адг}}^{\infty} \frac{K(1-\omega_{\text{нап}})\omega_{\text{нап}}S_{\text{уд}}}{K(1-\omega_{\text{нап}})+S_{\text{уд}}\omega_{\text{нап}}} - \frac{\varepsilon_{22}}{M_{\text{зв}}} \varphi_{\text{пол}} \gamma \exp\left(-\frac{(1-\omega_{\text{нап}})}{S_{\text{уд}}\omega_{\text{нап}}d_{\text{пол}}l_0}\right) \quad (1.9)$$

где $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$ – энтальпия адгезии в насыщенном адсорбционном слое; K – константа адсорбции; $\omega_{\text{нап}}$ – массовая доля наполнителя в композиции; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность наполнителя; ε_{22} – энергия когезии полимерной матрицы (-35.356 кДж/моль для ПАК и -38.441 кДж/моль для ПМАК); $\varphi_{\text{пол}}$ – объемная доля полимера; $M_{\text{зв}}$ – молекулярная масса звена олигомера; $d_{\text{пол}}$ – плотность полимера; l_0 – характерная толщина поверхностного адгезионного слоя; γ – максимальное увеличение доли вакансий вблизи поверхности.

Такую модель правомерно использовать и в случае олигомерных стабилизаторов, так как все они являются стеклообразными в сухом состоянии. В таблице 1.5 приведены рассчитанные значения параметров $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$, K γ и l_0 для олигомерных стабилизаторов, полученные при интерполяции экспериментальных зависимостей энтальпии смешения уравнением 1.9.

Таблица 1.5. Расчетные параметры термодинамической модели

Стабилизатор	Al ₂ O ₃ -20n			
	$\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$, Дж/м ²	K	$\gamma \cdot 10^2$	l_0 , мкм
NH ₄ ПАК	-1.08	62.8	1.3	0.12
NH ₄ ПМАК	-0.65	136.7	1.0	0.10
ПАК	-1.10	57.5	1.0	0.10
ПМАК	-0.67	113.6	1.0	0.10

Характерная толщина насыщенного адсорбционного слоя всех олигомерных стабилизаторов на поверхности оксида алюминия лежит в диапазоне 0.10-0.12 мкм. Максимальное увеличение доли вакансий γ вблизи поверхности оксида алюминия практически одинаково для всех олигомеров.

Значения предельной энтальпии адгезии олигомерных стабилизаторов к поверхности нанопорошка оксида алюминия согласуются с параметрами адсорбции данных стабилизаторов на поверхности нанопорошка (табл. 1.4).

Концентрационная зависимость энтальпии смешения цитрата натрия с нанопорошком Al₂O₃-20n выражаются гладкой кривой с максимумом, полностью лежащей в положительной области значений энтальпии (рис. 1.13). Максимум на кривой взаимодействия цитрата натрия с нанопорошком оксида алюминия наблюдается при наполнении 30-40%.

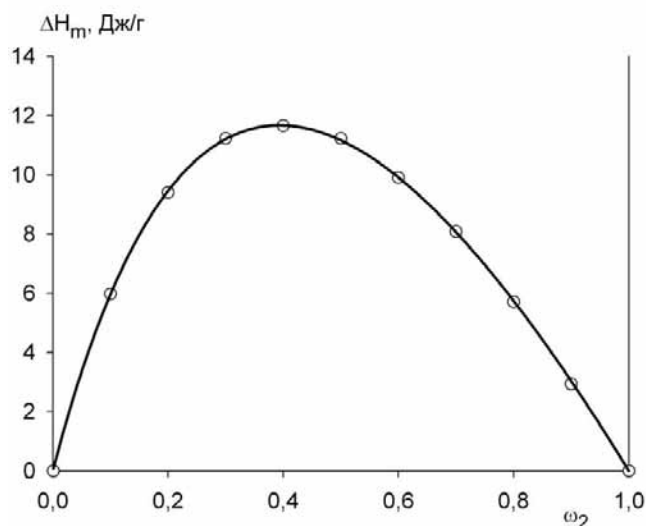


Рис. 1.13. Концентрационные зависимости энтальпии смешения цитрата натрия с нанопорошком $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20n}$ при 298 К. Линия является результатом интерполяции уравнением 1.10.

Положительный знак энтальпии смешения цитрата натрия с нанопорошком оксида алюминия связан с тем, что цитрат натрия представляет собой кристаллическое вещество. При образовании композиции он вступает в адгезионное взаимодействие с поверхностью нанопорошка, формируя насыщенный адсорбционный слой, в котором цитрат натрия находится в аморфном состоянии. То есть при образовании насыщенного адсорбционного слоя в композиции происходит процесс изотермического плавления цитрата натрия при температуре опыта.

Для того чтобы оценить значение энтальпии адгезии в насыщенном адсорбционном слое, необходимо делать поправку на вклад плавления цитрата натрия. Для этого можно использовать модифицированное слагаемое для адгезионного вклада в энтальпию смешения для стеклообразных полимеров из уравнения (1.9).

$$\Delta H_m = (S_{\text{уд}} \Delta H_{\text{адг}}^{\infty} + \Delta H_{\text{пл}}) \frac{K(1-\omega_{\text{нап}})\omega_{\text{нап}}}{K(1-\omega_{\text{нап}}) + S_{\text{уд}}\omega_{\text{нап}}} \quad (1.10)$$

где $\Delta H_{\text{адг}}^{\infty}$ - энтальпия адгезии в насыщенном адсорбционном слое; $\Delta H_{\text{пл}}$ – энтальпия плавления цитрата Na; K – константа адсорбции; $\omega_{\text{нап}}$ – массовая доля наполнителя в композиции; $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность наполнителя.

Энтальпия плавления была определена методом ДСК на универсальном термоанализаторе NETZSCH STA409 и составила 375 Дж/г. С учетом поправки на энтальпию испарения воды и зависимость энтальпии плавления от температуры было получено значение энтальпии плавления цитрата натрия при 25°C, равное 258 Дж/г. Данное значение энтальпии плавления было использовано в формуле (1.10) при интерполяции концентрационных

зависимостей энтальпии смешения цитрата натрия с нанопорошками оксидов алюминия и железа.

Предельная энтальпия адгезии цитрата натрия к поверхности нанопорошка оксида алюминия составила -4.79 Дж/м^2 , а константа адсорбции 16.0.

В таблице 1.6 представлены значения энтальпии адгезии стабилизаторов к поверхности нанопорошка оксида алюминия при концентрации стабилизатора 0.2%, рассчитанные из интерполяционной кривой.

Таблица 1.6. Значения энтальпии адгезии стабилизаторов к поверхности нанопорошка оксида алюминия при концентрации стабилизатора 0.2%.

Стабилизатор	$\Delta H_{\text{адг}}, \text{ мДж/м}^2$
Цитрат Na	-4.0
NH ₄ ПАК	-2.4
NH ₄ ПМАК	-3.0
ПАК	-2.2
ПМАК	-3.7

Стабилизаторы выстраиваются в следующий ряд по уменьшению величины энтальпии адгезии к поверхности нанопорошка оксида алюминия: Цитрат Na – ПМАК – NH₄ПМАК – NH₄ПАК – ПАК. В целом, значения энтальпии адгезии данных стабилизаторов на поверхности оксида алюминия малы и отличаются друг от друга не более чем на 2 мДж/м^2 .

Параметры адгезии стабилизаторов к поверхности нанопорошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{н}$ коррелируют с параметрами адсорбции стабилизаторов на поверхности данного нанопорошка. На рисунке 1.14 представлены зависимости предельной адсорбции от энтальпии адгезии в насыщенном адсорбционном слое (А) и адсорбции при $C_{\text{стаб}} = 0.2\%$ от энтальпии адгезии при $C_{\text{стаб}} = 0.2\%$ (Б) для нанопорошка оксида алюминия.

Видно, что чем отрицательнее значение предельной энтальпии адгезии, тем больше значение предельной адсорбции (рис. 1.14 А). Аналогичная тенденция наблюдается для зависимости адсорбции от энтальпии адгезии при 0.2% (рис. 1.14 Б). Такой результат закономерен, так как чем больше энергии выделяется при взаимодействии стабилизатора с поверхностью нанопорошка, тем прочнее связь молекул стабилизатора с поверхностью, тем меньше десорбция стабилизатора и тем больше значение предельной адсорбции.

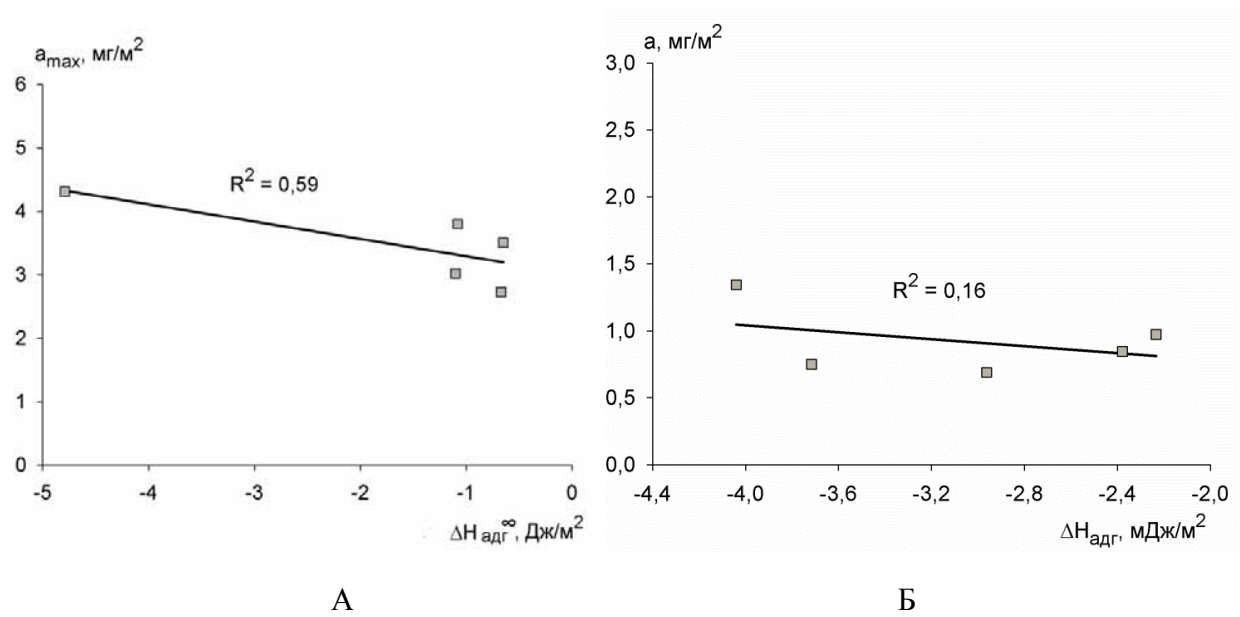


Рис. 1.14. Зависимости предельной адсорбции стабилизаторов от энтальпии адгезии в насыщенном адсорбционном слое (А) и адсорбции от энтальпии адгезии при $C_{\text{стаб}} = 0.2\%$ (Б) для нанопорошка $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20n}$.

Заключение

Поставленные в работе задачи были выполнены в полном объеме.

Благодаря комплексному подходу к исследованию вопросов агрегирования и стабилизации наноразмерного порошка оксида алюминия при его редиспергировании в водных растворах стабилизаторов, устойчивости полученных суспензий в физиологических средах различными методами и межфазного взаимодействия стабилизаторов с нанопорошком оксида алюминия разными методами (динамическое и электрофоретическое рассеяние света, изотермическая микрокалориметрия, адсорбция стабилизатора на поверхности наноразмерного порошка из раствора) были получены новые данные, не описанные в литературе.

1. Были получены зависимости среднего размера и электрокинетического потенциала частиц, в водных суспензиях нанопорошка оксида железа, полученного методом лазерного испарения, стабилизированных электростатическими, стерическими и электростерическими стабилизаторами, в зависимости от концентрации хлорида натрия в диапазоне концентраций типичных для физиологических сред. Наиболее эффективными стабилизаторами для приготовления биосовместимых водных суспензий нанопорошков Al_2O_3 для перспективного применения в биомедицинских целях являются электростерические стабилизаторы $NH_4ПАК$ и $NH_4ПМАК$, так как стабилизированные ими суспензии демонстрируют высокую устойчивость и низкую степень агрегирования в физиологической области концентрации фонового электролита $NaCl$.

2. Была исследована адсорбция электростатических, стерических и электростерических стабилизаторов на поверхности нанопорошка оксида алюминия, полученного методом электрического взрыва проволоки. Изотермы адсорбции всех исследованных стабилизаторов имеют вид кривой с насыщением. Во всей исследованной области концентраций стабилизаторы выстраиваются в следующий ряд по убыванию значения адсорбции: цитрат Na – $ПАК$ – $NH_4ПАК$ – $ПМАК$ – $NH_4ПМАК$. Средневзвешенные диаметры агрегатов в суспензиях нанопорошка Al_2O_3 в физиологической области концентраций $NaCl$ увеличиваются с увеличением адсорбции стабилизатора на поверхности нанопорошка.

3. С использованием термохимического цикла получены концентрационные зависимости энтальпии смешения в бинарной композиции нанопорошка оксида алюминия со стабилизаторами во всей области составов. Значения энтальпии адгезии в насыщенном адсорбционном слое для всех стабилизаторов отрицательны и увеличиваются по абсолютной величине в ряду $NH_4ПМАК$ – $ПМАК$ – $NH_4ПАК$ – $ПАК$ – цитрат Na .

4. Увеличение отрицательного значения энтальпии адгезии в насыщенном адсорбционном слое приводит к увеличению максимального значения адсорбции

стабилизаторов на поверхности частиц из водного раствора. Аналогичная тенденция наблюдается для зависимости адсорбции от энтальпии адгезии при 0.2%

По результатам работы в журнал перечня ВАК «Журнал физической химии» подготавливается статья. Планируемая дата выхода 2014 г.

Список использованных источников

1. Шкляр Т.Ф., Торопова О.А., Сафронов А.П., Лейман Д.В., Котов Ю.А., Бляхман Ф.А. Акустические свойства водных суспензий оксидов металлов. // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 3-4. С. 24-30.
2. Патент № 2444296 от 10.03.2012. «Способ использования суспензий наночастиц оксидов металлов в качестве контрастных веществ для ультразвуковой визуализации сердца и сосудов». Бляхман Ф.А., Котов Ю.А., Сафронов А.П., Соколов С.Ю., Торопова О.А., Шкляр Т.Ф.
3. Kosmulski M. Chemical properties of material surfaces / M. Kosmulski – New York: Marcel Dekker. – 2001. – 576 p.
4. Liang Y., Hilal N., Langston P., Starov V. Interaction forces between colloidal particles in liquid: Theory and experiment // Adv. in colloid and interface sci. – 2007. – V. 134–135. – № 31. – P. 151-166.
5. Shqau K., Akbar S.A., Verweij H., Dutta P.K. Electrosteric dispersants used in colloidal processing of ceramics // Ohio State University, CISM, literature review. – 2005. – P.1-17.
6. Hidber P.C., Graule, T.J. Gauckler L.J. Citric acid – a dispersant for aqueous alumina suspensions // J. Am. Ceram. Soc. – 1996. – V. 79. – № 7. – P. 1857-1880.
7. Bhosale S.P., Berg C.J. Poly(acrylic acid) as a rheology modifier for dense alumina dispersions in high ionic strength environments // Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects. – 2010. – V. 362. – № 1-3. P. – 71–76.
8. Li C., Yu X., Somasundaran P. Effect of a comb-like amphiphilic polymer on the stability of alumina dispersions // Colloids and surfaces. – 1992. – V. 69. – № 2-3. P. 155-158.
9. Baklouti S., Pagnoux C., Chartier T., Baumard F.J. Processing of aqueous α -Al₂O₃, α -SiO₂ and α -SiC suspensions with polyelectrolytes // Journal of the european ceramic society. – 1997. – V. 17. – № 12. – P. 1387-1392.
10. Колмогоров А.Н. О логарифмически-нормальном законе распределения размеров частиц при дроблении // Доклады АН СССР. –1941. –Т .31. – № 2. –С. 99-101.
11. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия, 1974. – 400 с.
12. Кальве Э, Прат А. Микрокалориметрия. М: Химия, 1963. – 478 с.
13. Сафронов А.П. Калориметрический метод исследования полимеров: методические указания. Екатеринбург: УрГУ, 2003. – 28 с.
14. Kotov Yu.A. Electric Explosion of Wires as a Method for Preparation of Nanopowders // J. Nanoparticle Research. – 2003. – V. 5. – № 5-6. – P. 539-550.

-
15. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. М.: Альянс, 2004 . – 464 с.
 16. Браун Д., Шердрон Г., Керн В. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. Пер. с нем. Под. ред. докт. хим. наук В.П. Зубова. М.: Химия, 1976. – 256 с.
 17. Физиология человека / Под ред. Г.И. Косицкого. М.: Медицина, 1985. – 544 с.
 18. Head S., Williams D., Stephenson G. Properties of enzymatically isolated skeletal fibres from mice with muscular dystrophy // J.Physiol. – 1990. – V. 422. – P. 351-367.
 19. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. Киев: Наук. думка, 1984. – 344 с.
 20. Сафронов А.П., Истомина А.С., Терзиян Т.В., Бекетов И.В. Влияние межфазной адгезии и неравновесной стеклообразной структуры полимера на энтальпию смешения наполненных композитов на основе полистирола // Высокомолекулярные соединения А. – 2012. – Т. 54. – № 3. – С. 411-421.